

COR. WO 98/22208

특 2000-0052990

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁶
B01J 7/00

(11) 공개번호 특2000-0052990
(43) 공개일자 2000년08월25일

(21) 출원번호	10-1999-7003868	(87) 국제공개번호	WO 1998/22208
(22) 출원일자	1999년04월30일	(87) 국제공개일자	1998년05월28일
변역출원일자	1999년04월30일		
(86) 국제출원번호	PCT/US1997/20219		
(86) 국제출원출원일자	1997년11월03일		
(81) 지정국	AP ARIPO특허 : 케냐 레소토 말라위 수단 스와질랜드 우간다 EA 유라시아특허 : 아르메니아 아제르바이잔 벨라루스 키르기즈 카자흐스탄 몰도바 러시아 타지키스탄 투르크메니스탄 EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 리히텐슈타인 독일 덴마크 스페인 프랑스 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투갈 스웨덴 핀란드 OA OAPI특허 : 부르키나파소 베냉 중앙아프리카 콩고 코트디부아르 카메룬 가봉 기네 말리 모리타니 니제르 세네갈 차드 토고 국내특허 : 알바니아 아르메니아 오스트리아 오스트레일리아 아제르바이잔 보스니아-헤르체고비나 바베이도스 불가리아 브라질 벨라루스 캐나다 스위스 중국 쿠바 체코 독일 덴마크 에스토니아 스페인 핀란드 영국 그루지야 헝가리 이스라엘 아이슬란드 일본 케냐 키르기즈 북한 대한민국 카자흐스탄 세인트루시아 스리랑카 라이베리아 레소토 리투아니아 룩셈부르크 라트비아 몰도바 마다가스카르 마케도니아 몽고 말라위 멕시코 노르웨이 뉴질랜드 슬로베니아 슬로바키아 타지키스탄 투르크메니스탄 터키 트리니다드토바고 우크라이나 우간다 우즈베키스탄 베트남 폴란드 포르투갈 루마니아 러시아 수단 스웨덴 싱가포르		
(30) 우선권주장	8/745,949 1996년11월08일 미국 (US)		
(71) 출원인	오토모티브 시스템즈 라보라토리, 인코포레이티드 전 에이. 테넌트		
(72) 발명자	미국,미시간 48331 파밍톤 힐스 스위트 비-12 하거티 로드 27200 벤스,손피. 미국,미시간48326,아우번힐스,데이비슨애비뉴 2779 칸드하디아,파레쉬에스. 미국,미시간48098,트로이,레드포드서클6697		
(74) 대리인	박경재		

심사청구 : 없음

(54) 비아지드 가스 발생 조성물

요약

본 발명은 탑승자 안전 가스 팽창기 백을 팽창시키는데 유용한 고 질소 비아지드 가스 조성물에 관한 것으로서 이 조성물은 트리알킬 또는 테트라알킬 연료의 아민염과 산화제로서 상안정화된 암모늄 니트레이트(PSAN)를 포함한다. 아민 아질 염과 상안정화된 암모늄 니트레이트의 조합은 상대적으로 보다 안정하고 덜 폭발성이며 개선된 정화성과 연소 속도를 갖고 알려진 가스 발생 조성물보다 많은 개스와 적은 고체를 생성하는 가스 발생체를 제공한다.

발명자

기술분야

본 발명은 차량에 있는 탑승자 안전장치를 팽창시키는데 유용한 개스를 연소시에 빠르게 발생시키는 비독성 가스 발생 조성물에 관한 것으로서, 상세하게는 본 발명은 수용가능한 독성수준을 갖는 연소 생성물을 생성할 뿐만 아니라 수용가능한 화염온도에서 고체 입자에 대해 상대적으로 높은 개스량의 비율을 나타내는 비아지드 가스 발생체에 관한 것이다.

배경기술

아지드계 개스 발생체로부터 비아지드 개스 발생체로의 발전은 선행기술에 잘 알려져 있다. 아지드 개스 발생체와 비교하여 비아지드 개스 발생 조성물의 잇점은 특히 운전, 예를들면, 미국특허 제 4,370,181호 ; 제 4,909,549호 ; 제 4,948,439호 ; 제 5,084,118호 ; 제 5,139,588 및 제 5,035,757호에 광범위하게 기술되어 있는데 이들은 참고로 여기에 도입된다.

연료 성분 이외에 불꽃성(pyrotechnic)비아지드 개스 발생체는 빠른 연소를 위해 요구되는 산소를 제공하고 발생된 독성개스의 양을 감소시키기 위한 산화제와 같은 성분, 탄소 및 질소의 독성 산화물을 비독성 개스로 전환하는 것을 촉진하기 위한 촉매 및 연소종과 연소 직후에 형성된 고체와 액체 생성물이 여과 가능한 클링커(clinker)형 미립자로 응집되도록 하는 슬러그 형성 성분을 함유한다. 연소 속도 강화제 또는 탄도 개질제 및 점화 보조제와 같은 다른 임의적인 첨가제들이 개스발생체의 점화성 및 연소특성을 조절하기 위해 사용된다.

알려진 비아지드 개스 발생체 조성물의 단점 중 하나는 연소종에 형성된 고체 잔류물의 양과 물리적 특성이다. 연소의 결과로서 생성된 고체는 여과되어야 하고 아니면 차량 탑승자와의 접촉으로부터 멀리 유지해야 한다. 따라서, 최소의 고체 미립자를 생성하면서도 빠른 속도로 안전장치를 팽창시키도록 적절한 양의 비독성 개스를 제공하는 조성물을 개발하는 것이 매우 바람직하다.

산화제로서 암모늄 니트레이트의 사용은 최소의 고체와 개스 생성에 기여하는 것으로 알려져 있다. 그러나 자동차용으로 유용한 개스 발생체는 107°C에서 400시간 이상 노후화되었을 때 열적으로 안정해야 한다. 조성물은 -40-107°C를 순환할 때 구조적 완전성을 유지해야 한다.

일반적으로, 암모늄 니트레이트를 사용하는 개스 발생체 조성물은 예를들면 가소제 및 바인더와 같은 관련 첨가제의 조성에 따라 수용불가능한 고수준의 독성개스, CO와 NO,를 생성하는 열적으로 불안정한 추진제이다. 알려진 암모늄 니트레이트 조성물은 나쁜 점화성, 지연된 연소속도 및 중요한 성능 변화성에 의해 제한된다. 암모늄 니트레이트를 도입하는 몇가지 선행기술 조성물은 이 문제를 해결하기 위해 BKN₃와 같은 잘 알려진 점화 보조제를 사용한다. 그러나, BKN₃와 같은 점화 보조제의 첨가는 매우 민감하고 강력한 화합물이기 때문에 바람직하지 않다.

언급되어야 할 또 다른 문제는 미국 수송청(DOT)규정이 개스 발생체에 대한 '캡 테스트(cap testing)'를 요구한다는 것이다. 암모늄 니트레이트와 조합하여 종종 사용되는 연료의 폭발에 대한 민감성 때문에 암모늄 니트레이트를 도입한 대부분의 추진제는 팽창기의 디자인 유연성을 감소시키는 큰 디스크로 형성되지 않는 한 캡 테스트를 통과하지 못한다.

따라서, 암모늄 니트레이트에 기초한 많은 비아지드 추진제는 자동차 적용 요건을 충족시킬 수 없다. 2개의 현저한 예외가 미국특허 제 5,531,941호에 기술되어 있는데 여기에서는 상안정화된 암모늄 니트레이트, 트리아미노구아니딘 니트레이트 및 옥사미드의 사용이 설명되고, 미국특허 제 5,545,272호에서는 상안정화된 암모늄 니트레이트와 니트로구아니딘의 사용이 설명된다. 자동차 적용에서 그들의 유용함에도 불구하고 이들 조성물들은 트리아미노구아니딘 니트레이트와 니트로구아니딘이 운송요건과 캡 시험 통과를 복잡하게 하는 폭발성 연료이기 때문에 이들 조성물은 여전히 문제가 있다. 더욱이, 나쁜 점화성과 상대적으로 낮은 연소 속도때문에 니트로구아니딘 조성물은 민감하고 매우 강력한 BKN₃와 같은 통상적인 점화보조제를 요구한다.

폴(Poole)등의 미국특허 제 4,909,549호와 제 4,948,439호에 기술된 개스 발생 조성물은 금속 산화물 및 산화제 화합물(알루미늄 금속, 알칼리 토금속 및 순수한 암모늄 니트레이트 또는 퍼클로레이트)과 조합한 테트라졸 또는 트리아졸 화합물을 사용하는데 이것은 낮은 온도에서 분해하는 상대적으로 불안정한 발생체를 가져온다. 심한 독성 방출과 미립자가 연소시 형성된다. 두 특허 모두 점화 보조제로서 BKN₃의 사용을 설명하고 있다.

폴의 미국특허 제 5,035,757호에 기술된 개스발생체 조성물은 보다 쉽게 여과가능한 고체 생성물을 가져오지만 개스 수율은 만족스럽지 못하다.

창(Chang)등의 미국특허 제 3,954,528호는 트리아미노구아니딘 니트레이트('TAGN') 및 산화성 물질과 조합한 합성 폴리머성 바인더를 기술하고 있다. 상안정화된 암모늄 니트레이트('PSAN')의 사용이 제시되지는 않았지만 산화성 물질은 암모늄 니트레이트('AN')를 포함한다. 이 특허는 총 및 많은 양의 카본 모놀라이드와 수소가 수용가능하고 바람직한 다른 장치에 사용하기 위한 추진제의 제조를 설명하고 있다.

그루바우(Grubbaugh)의 미국특허 제 3,044,123호는 주성분으로서 AN를 함유하는 고체 추진제 펠릿 제조법을 기술하고 있다. 이 방법은 산화가가능한 유기 바인더(셀룰로오스 아세테이트, PVC, PVA, 아크릴로니트릴 및 스티렌-아크릴로니트릴과 같은)의 사용을 요구하고 펠릿을 생성하기 위해 이 혼합물을 압축 몰딩 및 펠릿을 열처리할 것을 요구한다. 상업적인 AN이 사용되기 때문에 이들 펠릿은 온도 순환에 의해 확실히 손상되고 청구된 조성물이 많은 양의 카본 모놀라이드를 생성한다.

베큐(Becue)의 미국특허 제 5,034,072호는 추진제와 종종 파우더에서 다른 폭발 물질(HMX, RDX, TATB 등)을 대체제로서 5-옥소-3-니트로-1,2,4-트리아졸의 사용에 기초를 둔다. 이 화합물은 또한 3-니트로-1,2,4-트리아졸-5-온('NTO')로서 언급된다. 청구범위는 NTO, AN 및 불활성 바인더를 포함하는 총 파우더 조성물을 커버하는 것으로 보이지만 이 조성물은 암모늄 니트레이트를 함유하는 추진제보다 덜 불활성임을 갖는다. 불활성으로 불리기는 하지만 바인더는 연소반응에 들어가 에어백 팽창을 적당하지 않도록 하는 카본 모놀라이드를 생성한다.

런드(Lund)등의 미국특허 제 5,197,758호는 아미노미라졸의 전이 금속 복합체, 특히 자동차 안전시스템에서 에어백을 팽창시키는데 유용하지만 과량의 고체를 발생시키는 5-아미노테트라졸과 3-아미노-1,2,4-트리아졸의 구리 및 아연 복합체인 비아지드 연료를 포함하는 개스발생체 조성물을 기술하고 있다.

와들(Wardle)등의 미국특허 제 4,931,112호는 기본적으로 NTO(5-니트로-1,2,4-트리아졸-3-온)과 산화제로 이루어지고 무수인 자동차 에어백 개스발생체 제제를 기술하고 있다.

람나라스(Ramnarace)의 미국특허 제 4,111,726호는 구멍 뚫룩과 유사한 장치를 팽창시키기 위한 또는 암모늄 니트레이트, 폴리메스테르 형 바인더 및 옥사미드와 구아니딘 니트레이트로부터 선택된 연료 포함하는 로켓 추진제로서 유용한 개스 발생체를 기술하고 있다.

보이어(Boyers)의 미국특허 제 4,124,368호는 포타슘 니트레이트를 사용함으로써 암모늄 니트레이트의 폭발을 방지하기 위한 방법을 기술하고 있다.

미쉬라(Mishra)의 미국특허 제 4,552,736호와 메로트르(Mehrotre)등의 미국특허 제 5,098,683호는 전이단 계에서 암모늄 니트레이트의 팽창과 수축을 제거하기 위한 포타슘 플루오라이드의 사용을 기술하고 있다.

치(Chi)의 미국특허 제 5,074,938호는 보론을 함유하는 추진제에서 산화제로서 그리고 로켓 모터에서 유용한, 상안정화된 암모늄 니트레이트의 사용을 기술하고 있다.

캔터베리(Canterberry)등의 미국특허 제 4,925,503호는 고에너지 물질, 예를들면 암모늄 니트레이트와 분 발명의 촉정인 폴리우레탄 폴리마세탈 엘라스토머 바인더를 포함하는 폭발성 조성물을 기술하고 있다.

하스(Hass)의 미국특허 제 3,071,617호는 산소 팽형과 배기 개스에 대한 오랫동안 알려진 문제를 기술하고 있다.

스티네시퍼(Stineciper)등의 미국특허 제 4,300,952호는 암모늄 니트레이트와 니트로아미드의 암모늄 염을 포함하는 폭발물을 기술하고 있다.

프리어(Prior)의 미국특허 제 3,719,604호는 아조테트라졸 또는 디테트라졸의 아미노구아니딘 염을 포함하는 개스 발생조성물을 기술하고 있다.

콜의 미국특허 제 5,139,588호는 연료, 산화제 및 첨가제를 포함하는 자동차 안전장치에 유용한 비아지드 개스 발생체를 기술하고 있다.

창(Chang)의 미국특허 제 3,909,322호는 총 추진제와 엔진, 전기 발생기, 모터, 터빈, 압축공기 사용공구 및 로켓과 같은 개스 압력 작동 기계 장치에 사용하기 위한 개스 발생체로서 순수한 암모늄 니트레이트를 갖는 니트로 아미노테트라졸의 사용을 설명하고 있다.

부세리우스(Bucerus)등의 미국특허 제 5,198,046호는 환경 친화적인 비독성 개스를 발생 시키고 우수한 열 안정성을 제공하는데 사용하기 위한, 산화제로서 KNO_3 를 갖는 디구아니딘-5,5'-아조테트라졸레이트의 사용을 설명하고 있다.

오니쉬(Onishi)등의 미국특허 제 5,439,251호는 양이온성 아민과 1-3개의 탄소수를 갖는 알킬, 염소, 하이드록실, 카르복실, 메톡시, 아세토, 니트로를 갖거나 테트라졸 고리의 5-위치에서 디아조 또는 트리 아조기를 거쳐 치환된 또다른 테트라졸릴기를 갖는 음이온성 테트라졸릴기를 포함하는 에어백 개스 발생제로서 테트라졸 아민의 사용을 설명하고 있다. 이 발명의 촉정은 충격과 마찰 민감성과 관련하여 테트라졸의 물리적 성질을 개선시키는 것이고 다른 화학 물질을 갖는 테트라졸 아민염의 조합을 설명하지는 않는다.

런드등의 미국특허 제 5,501,823호는 에어백 팽창기에 사용하기 위한 비아지드 무수 테트라졸, 이들의 유도체, 염, 복합체 및 혼합물의 사용을 설명하고 있다.

하이스미스(Highsmith)등의 미국특허 제 5,516,377호는 5-니트라미노테트라졸의 염, $BKNO_3$ 와 같은 통상적인 정화 보조제 및 산화제로서의 순수한 암모늄 니트레이트의 사용을 설명하지만 상안정화된 암모늄 니트레이트의 사용은 설명하지 않는다.

발명의 요약

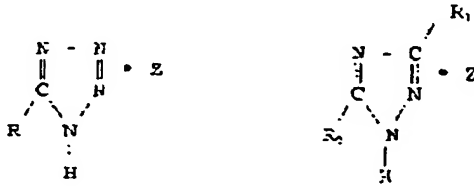
상기 언급된 문제들은 산화제로서 암모늄 니트레이트와 암모늄 니트레이트 상안정화제로서 포타슘 니트레이트를 사용하는 차량 탑승자 안전장치용 비아지드 개스 발생체를 제공함으로써 해결된다. 상안정화된 암모늄 니트레이트와 조합한 연료는 양이온성 아민 성분과 음이온성 성분을 갖는 테트라졸과 트리아졸의 아민염으로 이루어진 그룹으로부터 선택된다. 음이온성 성분은 테트라졸 또는 트리아졸 고리, 테트라졸 고리의 5-위치에 치환된 R기 또는 트리아졸 고리의 3-및 5-위치에 치환된 2개의 R기를 포함한다. R기는 수소 및 아미노, 니트로, 니트라미노, 테트라졸릴 및 트리아졸릴기와 같은 어떤 질소 함유 화합물로부터 선택된다. 양이온성 아민 성분은 암모니아, 하이드라진, 구아니딘, 아미노구아니딘, 디아미노구아니딘, 트리아미노구아니딘, 디시아디아미드, 니트로구아니딘과 같은 구아니딘 화합물, 우레아, 카보하이드라지드, 옥사미드, 옥사익 하이드라지드, 비스-(카본아미드)아민, 아조디카본아미드 및 하이드라조디카본아미드와 같은 질소 치환된 카르보닐 화합물 및 3-아미노-1,2,4-트리아졸, 3-아미노-5-니트로-1,2,4-트리아졸, 5-아미노테트라졸 및 5-니트라미노 테트라졸과 같은 아미노 아졸로부터 선택된다. 정도 또는 살리카와 같은 임의적인 불활성 첨가제는 바인더, 슬래그 형성제, 냉각제 또는 처리 보조제로서 사용될 수 있다. 비아지드 추진제로 이루어진 임의적인 정화 보조제는 $BKNO_3$ 와 같은 통상적인 정화 보조제 대신에 사용될 수 있다.

본 발명의 개스 발생체는 세분된 성분의 건조혼합과 압축에 의해 제조된다.

발명의 상세한 설명

본 발명에 따라, 개스 발생 조성물에서 기본적인 연료로서 사용된 바람직한 고질소 비아지드는 특히 5,5'-비스-1H-테트라졸의 모노구아니딘염(BHT·1GAD), 5,5'-비스-1H-테트라졸의 디구아니딘염(BHT·2GAD), 5,5'-비스-1H-테트라졸의 모노아미노구아니딘염(BHT·1AGAD), 5,5'-비스-1H-테트라졸의 디아미노구아니딘염(BHT·2AGAD), 5,5'-비스-1H-테트라졸의 모노하이드라지늄염(BHT·1HH), 5,5'-비스-1H-테트라졸의 디하이드라지늄염(BHT·2HH), 5,5'-비스-1H-테트라졸의 모노암모늄염(BHT·1NH), 5,5'-비스-1H-테트라졸의 디암모늄염(BHT·2NH), 5,5'-비스-1H-테트라졸의 모노-3-아미노-1,2,4-트리아졸륨염(BHT·

1ATAZ), 5,5'-비스-1H-테트라졸의 디-3-아미노-1,2,4-트리아졸 용염(BHT·2ATAZ), 5,5'-아조비스-1H-테트라졸의 디구아니딘 용염(A8HT·26AD), 5-니트라미노-1H-테트라졸의 모노암모늄염(NAT·1NH₄)를 포함하는 그룹으로부터 선택된 테트라졸과 트리아졸의 아민 염을 포함한다. 비아지드 연료는 일반적으로 총 개스 발생체 조성을 중 15-65중량%, 바람직하게는 20-55중량%를 포함한다.



식 I 식 II

식 I에 도시된 바와같은 일반적인 테트라졸의 아민염은 양이온성 아민 성분, Z와 테트라졸 고리 및 테트라졸 고리의 5-위치에 치환된 R₁를 포함하는 음이온성 성분을 포함한다. 식 II에 도시된 바와같은 일반적인 트리아졸의 아민염은 양이온성 아민 성분, Z와 트리아졸 고리 및 트리아졸 고리의 3- 및 5- 위치에 치환된 2개의 R₁를 포함하는 음이온성 성분을 포함하는데 여기에서 R₁은 구조적으로 R₂와 동일하거나 동일하지 않을 수도 있다. R 성분은 수소 또는 아미노, 니트로, 니트라미노 또는 직접적으로 또는 아민, 디아조 또는 트리아조기를 거쳐 치환된, 식 I 또는 II의 테트라졸릴 또는 트리아졸릴기와 같은 질소 함유 화합물을 포함하는 그룹으로부터 선택된다. 화합물 Z는 식의 1-위치에서 수소원자를 치환함으로써 양이온을 형성하는 아민으로서 알로니아, 하이드라진, 구아니딘, 아미노구아니딘, 디아미노구아니딘, 트리아미노구아니딘, 디시아나미드 및 니트로구아니딘과 같은 구아니딘 화합물을 포함하는 아민기, 우레아, 카보하이드라지드, 옥사미드, 옥사익 하이드라지드, 비스-(카보아미드)아민, 아조디카본아미드 및 하이드라조디카본아미드와 같은 질소 치환된 카르보닐 화합물 및 3-아미노-1,2,4-트리아졸, 3-아미노-5-니트로-1,2,4-트리아졸, 5-아미노트리아졸, 3-니트라미노-1,2,4-트리아졸, 5-니트라미노테트라졸 및 엘라민과 같은 아미노아졸로부터 선택된다.

상기한 테트라졸 또는 트리아졸의 아민염은 상안정화된 암모늄 니트레이트와 건조 혼합된다. 산화제는 일반적으로 총 개스 발생체 조성을 중 약 35-85중량%의 농도로 사용된다. 실시예 16에 기술된 바와같이, 여기에 참고로 도입된 1996년 7월 2일에 허여된 아지드가 없는 개스 발생체 조성물 제2방법'을 명칭으로 하는 공동 소유의 미국 특허 제 5,531,941호에 설명된 바와같이 암모늄 니트레이트는 포타슘 니트레이트에 의해 안정화된다. PSAN은 85-90% AN과 10-15% KN을 포함하고 -40-107°C 사이에서 순수한 암모늄 니트레이트(AN)에서 발생하는 고체-고체상 변화가 방지되도록 AN과 KN의 동시 결정화와 같은 적절한 방법에 의해 형성된다. KN이 순수한 AN을 안정화시키는데 바람직하게 사용되지만 본 기술분야에 통상의 지식을 가진자는 다른 안정화제가 서로 결합하여 사용될 수 있다는 것을 쉽게 이해할 것이다.

슬러그 형성제, 바인더, 처리 보조제 또는 냉각제가 요구될 경우, 점토, 규조 토, 알루미늄 또는 실리카와 같은 불활성 성분이 개스발생체 조성을 중 0.1-10%의 농도로 제공되고 이것은 연소시 발생된 독성 폐기물을 최소화시킨다.

본 발명과 관련하여 사용된 임의적인 점화 보조제는 트리아졸, 테트라졸론, 아미노테트라졸, 테트라졸 또는 바이테트라졸 또는 여기에 참고로 도입된 미국의 특허 제 5,139,588호에 기술된 바와 같은 것들을 포함하는 그룹으로부터 선택된 연료를 포함하는 비아지드 개스 발생체 조성물로부터 선택된다. BKNQ와 같은 통상적인 점화 보조제는 상안정화된 암모늄 니트레이트와 조합될때 테트라졸 또는 트리아졸계 연료는 추진제의 점화성을 매우 개선시키고 또한 연소 속도를 지속시키기 때문에 더 이상 요구되지 않는다.

본 발명의 연료 조성물의 성분이 조합되고 혼합되는 방법과 순서는 일정한 혼합물이 얻어지고 컴파운딩이 사용된 성분의 분해를 일으키지 않는 조건하에서 수행되는 한 중요하지 않다. 예를들면, 물질들은 습윤 혼합 또는 건조 혼합되고 물 입 또는 레드 데블(Red Devil)형 페인트 전량기에서 마찰된 후 압축 롤딩에 의해 펠렛화될 수 있다. 물질은 유체 에너지 밀, 스웨코 바이브로에너지(sweco vibroenergy) 및 또는 벤틀 미세 분쇄기에서 개별적으로 또는 함께 분쇄된 후 혼합되거나 압축전에 v-혼합기(v-blender)에서 더 혼합된다.

본 발명은 하기 실시예에 의해 설명되는데 여기에서 성분들은 달리 언급되지 않으면 총 조성물에 따른 중량 퍼센트를 의미한다. 실시예 1-3 및 16-20에서 같은 실험적으로 얻어진다. 실시예 16-20은 실시예 1-3에서 발견된 것과 동등한 화학적 퍼센트를 제공하고 비교목적 및 실험실 연구결과를 구체화하기 위해 포함된다. 실시예 4-15의 값은 표시된 조성물에 기초하여 얻어진다. 1차 개스 생성물은 N₂, H₂O, CO₂이고 고체를 형성하는 성분은 일반적으로 그들의 가장 일반적인 산화상태로 존재한다. 산소 평형값은 화학양론적으로 평형인 생성물을 형성하기 위해 요구되거나 유리되는 조성물에 있는 O₂의 중량퍼센트이다. 따라서, 음의 산소 평형값은 산소가 부족한 조성물을 나타내고 반면에 양의 산소 평형값은 산소가 풍부한 조성물을 의미한다.

조성물 제형화시, PSANCH 연료의 비율은 산소 평형값이 상기에 기술된 바와 같이 조성물중 -4.0% - +1.0 중량% 0.가 되도록 조절된다. 더욱 바람직하게, PSANCH 연료의 비율은 조성물 산소 평형값이 조성물 중 -2.0 - 0.0중량% 0.가 되도록 조절된다. PSAN과 연료의 상대적인 양은 PSAN을 형성하기 위해 사용된 첨가제 뿐만아니라 선택된 연료의 성질에 좌우된다는 것을 알 수 있다.

하기 표1과 2에서, PSAN은 법표에 의해 표시된 것을 제외한 모든 경우에 총 산화제 성분중 15% KN으로 상

안정화된다. 이 경우, PSAN은 총 산화제 성분 중 10%로 상안정화된다.

본 발명에 따라, 이들 제제는 -40 - 107°C의 온도 범위에 걸쳐 열적으로 그리고 양적으로 안정하고, 많은 양의 비독성 가스를 생성하고 최소 고체 미립자를 생성하고 쉽게 정화되며, 반복가능한 방법으로 연소하고 독성, 민감성 또는 폭발성 물질 함유하지 않으며, 최종 형태가 비독성, 비민감성 및 비폭발성이며 초당 0.40인치보다 큰 1000psi에서의 연소 속도를 갖는다.

[표 1]

실험예	조성물 (중량%)	가스물/100g 발생체	고체g/100g 발생체	산소평형값 (중량%)	1000psi에서 연소속도 psi(인치/초)
1	76.43% PSAN 23.57% BHT · 2NH ₄	4.00	5.34	0.0%	0.48
2	75.40% PSAN 24.60% BHT · 2NH ₄	4.00	5.27	-1.0%	0.47
3	72.32% PSAN 27.68% BHT · 2NH ₄	4.00	5.05	-4.0%	0.54

[표 2]

실험예	조성물 (중량%)	물 가스/100g 발생체	고체g/100g 발생체	산소평형값 (중량%)
4	73.06% PSAN 26.94% BHT · 2NH ₄	4.10	3.40	-4.0%
5	76.17% PSAN 23.83% BHT · 2NH ₄	4.10	3.55	-1.0%
6	78.25% PSAN 21.75% BHT · 2NH ₄	4.10	3.65	+1.0%
7	73.08% PSAN 26.92% BHT · 16AD	3.95	5.11	-4.0%
8	76.08% PSAN 23.92% BHT · 16AD	3.95	5.32	-1.0%
9	78.08% PSAN 21.92% BHT · 16AD	3.95	5.46	+1.0%
10	73.53% PSAN 26.47% ABHT · 2GAD	3.95	5.14	-4.0%

11	76.48% PSAN 23.52% ABHT - 26AD	3.95	5.34	-1.0%
12	78.45% PSAN 21.55% ABHT - 26AD	3.95	5.46	+1.0%
13	46.27% PSAN 53.73% NAT - 1NH ₄	3.94	3.23	-4.0%
14	52.26% PSAN 47.74% NAT - 1NH ₄	3.94	3.65	-1.0%
15	56.25% PSAN 43.75% NAT - 1NH ₄	3.95	3.93	+1.0%

실시예 16 - 실례

85wt% 암모늄 니트레이트(AN)와 15wt% 포타슘 니트레이트(KN)로 이루어진 상-안정화된 암모늄 니트레이트(PSAN)를 하기와 같이 제조했다. 2125g의 건조된 AN과 375g의 건조된 KN을 가열된 자켓 미중 플레너터리 혼합기에 첨가했다. 종류수를 모든 AN과 KN이 용해될 때까지 혼합하면서 첨가했는데 용액 온도는 66 - 70°C로 했다. 건조한 흰색 분말을 형성할 때까지 대기압에서 혼합을 계속했다. 생성물은 PSAN이었다. PSAN을 혼합기로부터 제거하고 얇은 층으로 편후 잔류 습기를 제거하기 위해 80°C에서 건조했다.

실시예 17 - 실례

순수한 AN에서 정상적으로 발생하는 바람직하지 않은 상 변화가 제거되는지를 측정하기 위해 실시예 16에서 제조된 PSAN을 순수한 AN과 비교 시험했다. 모두 0-200°C의 DSC에서 시험했다. 순수한 AN은 고체-고체 상 변화 뿐만 아니라 약 170°C에서 용융점 폭발반응에 해당하는 약 57-133°C에서 폭열을 나타냈다. PSAN은 PSAN의 용융점에 해당하는 약 160°C에서 그리고 고체-고체 상 전이에 해당하는 약 118°C에서 폭열을 나타냈다.

실시예 16에서 제조된 순수한 AN과 PSAN을 12mm 두께 x 12mm 직경 슬러그에 채우고 -40 - 140°C 온도범위에 걸쳐 팽창계로 부피 팽창을 측정했다. -40°C에서 140°C로 가열할 때 순수한 AN은 약 -34°C에서 부피 수축을 시작하고 약 44°C에서 부피 팽창을 시작하고 약 90°C에서 부피 수축을 시작하고 약 130°C에서 부피 팽창이 시작되었다. PSAN은 -40°C에서 107°C로 가열할 때 어떤 부피 변화도 나타나지 않았다.

실시예 16에서 제조된 순수한 AN과 PSAN을 10mm 두께 x 32mm 직경 슬러그에 채우고 건조제를 갖는 습기 - 밀봉 백에 위치시키고 온도를 -40-107°C로 순환시켰다. 1순환은 1시간동안 107°C에서 샘플을 유지시키고 약 2시간동안 일정한 속도로 107°C에서 -40°C로 전이시키고 1시간동안 -40°C에서 유지시키고 약 1시간동안 일정한 속도로 -40°C에서 107°C로 전이시키는 것으로 이루어졌다. 62 순환이 완료된후, 샘플을 제거하고 관찰했다. 순수한 AN 슬러그는 기본적으로 분말로 부서지는 반면에 PSAN 슬러그는 어떤 쪼개짐 또는 결합없이 완전하게 남아 있었다.

상기 실시예는 15wt% 미하의 AN과 KN의 동시 침전된 혼합물을 포함하는 KN의 첨가는 -40-107°C의 자동차 적용범위에 걸쳐 AN에 존재하는 고체-고체상 전이를 효과적으로 제거한다는 것을 입증한다.

실시예 18

PSAN과 BHT - 2NH₄의 혼합물을 76.43중량% PSAN과 23.57중량% BHT - 2NH₄의 조성을 갖도록 제조했다. 중량이 측정되고 건조된 성분을 혼합하고 물 밀 자르(jar)에서 세라믹 실린더로 부수어 미세 분말로 분쇄했다. 분말을 분쇄 실린더로부터 분리하고 과립화하여 물질의 유동 특성을 개선시켰다. 과립을 고속 회전 압축기에서 펠릿으로 압축 몰딩했다. 이 방법에 의해 형성된 펠릿은 예외적인 질과 강도를 가졌다.

조성물의 연소 속도는 1000psi에서 초당 0.48인치였다. 일정한 압력에서 알려진 길이의 원통형 펠릿을 연소하기 위해 요구되는 시간을 측정하므로써 연소속도를 측정했다. 펠릿을 10톤 부하하에서 1/2" 직경 다이에서 압축 몰드한 후 측면을 따른 연소를 방지하는 예측시/티타늄 디옥사이드 억제제로 측면을 코팅했다.

회전 압축기에서 형성된 펠릿을 가스 발생 조절체에 적재하여 쉽게 점화하고 최소한의 고체, 부유 입자 및 독성 가스를 생성하면서 에어백을 만족스럽게 팽창시킨다는 것을 발견했다. 대략 95중량%의 가스 발생체가 개스로 전환되었다. 사용된 점화 보조제는 BKNO₃와 같은 부스터가 아니라 미국 특허 제 5,139,568

호에 기술된 것들과 같은 높은 개스 수를 비아지드 펠릿을 함유했다.

표준 Bureau of Mines Impact Apparatus로 시험했을 때 이 혼합물의 충격 민감성은 300kp·cm 이상이었다. U.S. 수송청 규정에 따라 시험했을 때 직경 0.184"와 두께 0.080"의 펠릿은 No.8 폭발 캡으로 개시될 때 갑자기 연소하거나 폭발하지 않았다.

실시예 19

PSAN과 BHT·2NH₄의 혼합물을 75.40중량% PSAN과 24.60중량% BHT·2NH₄의 조성물을 갖도록 제조했다. 조성물을 실시예 18에서와 같이 제조했는데 다시 예외적인 점과 강도를 형성했다. 조성물의 연소 속도는 1000psi에서 초당 0.47인치였다.

최전 압축기에서 형성된 펠릿을 개스 발생 조립기에 적재했다. 펠릿은 쉽게 점화하고 최소한의 교체, 부유 입자 및 독성 개스를 생성하면서 에어백을 만족스럽게 팽창시켰다. 대략 95중량%의 개스 발생체를 개스로 전환시켰다.

표준 Bureau of Mines Impact Apparatus로 시험했을 때 이 혼합물의 충격 민감성은 300kp·cm 이상이었다. U.S. D.O.T.규정에 따라 시험했을 때 직경 0.250"와 두께 0.125"의 펠릿은 No.8 폭발 캡으로 개시될 때 갑자기 연소하거나 폭발하지 않았다.

실시예 20

PSAN과 BHT·2NH₄의 혼합물을 72.32중량% PSAN과 27.68중량% BHT·2NH₄의 조성물을 갖도록 제조했다. 분쇄매체 대 파우더의 중량비가 3배인 것을 제외하고는 조성물을 실시예 18에서와 같이 제조했다. 이 조성물의 연소 속도는 1000psi에서 초당 0.54인치인 것으로 발견되었다. 표준 Bureau of Mines Impact Apparatus로 시험했을 때 이 혼합물의 충격 민감성은 300kp·cm 이상이었다. 이 실시예는 본 발명의 조성물의 연소속도가 강력한 분쇄로 증가될 수 있다고 설명한다. U.S. D.O.T.규정에 따라 시험했을 때, 직경 0.184"와 두께 0.090"의 두께를 갖는 펠릿은 No.8 폭발 캡으로 개시될 때 갑자기 연소하거나 폭발하지 않았다.

본 발명에 따른, 암모늄 니트레이트계 추진제는 상안정화되고 대기압 이상에서 연소를 유지하고 입자형성을 최소화하면서 풍부한 비독성 개스를 제공한다. PSAN과 조합한 테트라졸과 트리아졸의 아민염이 쉽게 점화가능하기 때문에 연소를 개시하기 위해 BKN₃O와 같은 통상적인 점화 보조제는 요구되지 않는다.

더욱이, 감소된 민감성 때문에 U.S. D.O.T. 규정에 따라, 조성물은 에어백 팽창기에서 사용하기 위해 적당하게 고안된 추진제 정제 크기에서 캡시험을 통과한다. 이와같이 본 발명의 중요한 잇점은 위험하지 않고 비폭발적인 출발 물질을 함유하는데 이들 모두는 최소 제한으로 수송될 수 있게 한다.

선행기술의 비교 데이터와 본 발명의 비교 데이터를 PSAN과 조합한 테트라졸과 트리아졸 아민을 사용하는 것의 개스 발생 잇점을 설명하기 위해 표 3에 제시하였다.

[표 3]

개스 생성 비교				
미국 특허 번호	물 개스/100g 추진제	물 개스/100cm ³ 개스 발생체	물 개스 발생체/물 개스	동일한 개스 생산량에 대한 비교 추진제량
4,931,111 마지드	1.46	3.43	29.17	193%
5,139,588 비아지드	2.18	4.96	20.16	133%
5,431,103 비아지드	1.58	5.26	19.03	126%
본 발명	4.00	6.60	15.15	100%

표 3에 제시된 바와같이 본 발명에 따른 PSAN과 테트라졸 또는 트리아졸의 아민염은 선행기술 조성물과 비교할 때 개스 발생체량의 입방센티미터당 상당히 많은 양의 개스를 생성한다. 이것은 보다 적은 양의 개스 발생체가 요구되는 보다 적은 팽창기의 사용을 가능하게 한다. 보다 많은 개스 생성 때문에 고체의 형성이 최소화되고 이에 의해 보다 적은 팽창기의 사용에 기여하는 보다 적고 보다 간단한 여과 방법을 가능하게 한다.

상기 실시예가 바람직한 연료와 산화제의 사용에 대해서 설명하였지만 본 발명의 실시는 설명된 특정 연료와 산화제로 제한되지 않고 상기에 기술되고 하기 청구범위에 의해 제한된 바와같이 다른 첨가제의 조합을 배제하지 않는다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

트리아졸의 1-, 3- 및 5- 치환된 아민염과 테트라졸의 1-과 5- 치환된 아민염으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 고질소 비아지드 연료;

상안정화된 암모늄 니트레이트로 이루어진 그룹으로부터 선택된 산화제의 혼합물을 포함하는, 자동차에

어백 자동 안전시스템을 팽창시키기 위해 유용한 개스 발생체 조성물.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 연료가 개스 발생체 조성물 중 15-65중량%의 농도로 사용되고 상기 산화제가 개스 발생체 조성물 중 35-85중량%의 농도로 사용되는 개스 발생체 조성물.

청구항 3

제 2항에 있어서, 불활성 조합 슬래그 형성제, 바인더, 처리 보조제 및 점토, 규조 토, 알루미나 및 실리카로 이루어진 그룹으로부터 선택된 냉각제를 더 포함하고 상기 슬래그 형성제가 개스 발생체 조성물 중 0.1-10중량% 농도로 사용되는 개스 발생체 조성물.

청구항 4

제 1항에 있어서, 포타슘 니트레이트를 포함하는 그룹으로부터 선택된 암모늄 니트레이트 안정화제를 더 포함하는데 상기 안정화제가 총 상안정화된 암모늄 니트레이트중 10-15중량%의 농도로 사용되는 개스 발생체 조성물.

청구항 5

제 2항에 있어서, 5,5'-비스-1H-테트라졸의 모노구아니디늄염과 상안정화된 암모늄 니트레이트의 혼합물을 포함하는 개스 발생체 조성물.

청구항 6

제 2항에 있어서, 5,5'-비스-1H-테트라졸의 디구아니디늄염과 상안정화된 암모늄 니트레이트의 혼합물을 포함하는 개스 발생체 조성물.

청구항 7

제 2항에 있어서, 5,5'-비스-1H-테트라졸의 모노아미노구아니디늄염과 상안정화된 암모늄 니트레이트의 혼합물을 포함하는 개스 발생체 조성물.

청구항 8

제 2항에 있어서, 5,5'-비스-1H-테트라졸의 디아미노구아니디늄염과 상안정화된 암모늄 니트레이트의 혼합물을 포함하는 개스 발생체 조성물.

청구항 9

제 2항에 있어서, 5-니트라미노-1H-테트라졸의 모노암모늄염과 상안정화된 암모늄 니트레이트의 혼합물을 포함하는 개스 발생체 조성물.

청구항 10

제 2항에 있어서, 5,5'-비스-1H-테트라졸의 모노하이드라지늄염과 상안정화된 암모늄 니트레이트의 혼합물을 포함하는 개스 발생체 조성물.

청구항 11

제 2항에 있어서, 5,5'-비스-1H-테트라졸의 디하이드라지늄염과 상안정화된 암모늄 니트레이트의 혼합물을 포함하는 개스 발생체 조성물.

청구항 12

제 2항에 있어서, 5,5'-비스-1H-테트라졸의 모노암모늄염과 상안정화된 암모늄 니트레이트의 혼합물을 포함하는 개스 발생체 조성물.

청구항 13

제 2항에 있어서, 5,5'-비스-1H-테트라졸의 디암모늄염과 상안정화된 암모늄 니트레이트의 혼합물을 포함하는 개스 발생체 조성물.

청구항 14

제 2항에 있어서, 5,5'-비스-1H-테트라졸의 모노-3-아미노-1,2,4-트리아졸륨염과 상안정화된 암모늄 니트레이트의 혼합물을 포함하는 개스 발생체 조성물.

청구항 15

제 2항에 있어서, 5,5'-비스-1H-테트라졸의 디-3-아미노-1,2,4-트리아졸륨염과 상안정화된 암모늄 니트레이트의 혼합물을 포함하는 개스 발생체 조성물.

청구항 16

제 2항에 있어서, 5,5'-아조비스-1H-테트라졸의 디구아니디늄염과 상안정화된 암모늄 니트레이트의 혼합물을 포함하는 개스 발생체 조성물.

